

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108331

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

A01K 91/00  
A01K 83/00  
D01F 6/84  
D02G 3/26  
D02G 3/36

(21)Application number : 02-293640

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 01.11.1990

(72)Inventor : SHINODA NORIMASA  
OTAGURO MASAZO  
MORITA KENJI

(30)Priority

Priority number : 40128869 Priority date : 08.11.1989 Priority country : JP

(54) FISHING LINE AND FISHING HOOK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fishing line and a fishing hook which hold a sufficient tensile strength when used and which are naturally decomposed and disappeared when left or discarded in water, by employing a specific hydrolyzable polyester as a raw material.

CONSTITUTION: A fishing line is composed of the fiber of a hydrolyzable polyester having a repeating unit structure containing at least glycolic acid units and/or lactic acid units, such as polyglycolic acid, polylactic acid or glycolic acid-lactic acid copolymer, or a twisted yarn and/or a knitted yarn of the above fiber with a non-hydrolyzable fiber, and coated with a polymer having a lower hydrolyzability than the hydrolyzable polyester, such as polylactic acid. The hydrolyzable polyester is employed as a raw material to provide a fishing hook.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-108331

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)4月9日

A 01 K 91/00  
83/00  
D 01 F 6/84  
D 02 G 3/26  
3/36

3 0 3

Z  
Z

6572-2B  
7199-3B  
9047-3B  
9047-3B  
6572-2B

A 01 K 91/00

F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 釣り糸および釣り針

⑮ 特 願 平2-293640

⑯ 出 願 平2(1990)11月1日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)11月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-288692

⑳ 発 明 者 篠 田 法 正 愛知県西春日井郡師勝町鹿田西赤土45  
㉑ 発 明 者 大 田 黒 政 三 愛知県名古屋市緑区鳴海町字三高根54  
㉒ 発 明 者 森 田 健 次 愛知県名古屋市緑区鳴海町字三高根55  
㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
㉔ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

釣り糸および釣り針

## 2. 特許請求の範囲

- 1) ポリマー分子構造中に、少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位を持つ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルの繊維、または該加水分解性ポリエステル繊維と非加水分解性繊維の撚りおよび／または編組みよりなり、かつ、それらの繊維の表面が該加水分解性ポリエステルより加水分解性が低い分解性重合体でコーティングされていることを特徴とする釣り糸。
- 2) 分解性重合体が、ポリ乳酸である請求項1に記載の釣り糸。
- 3) 加水分解性ポリエステルが、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸との共重合体またはグリコール酸および／または乳酸とヒドロキシカプロン酸との共重合体から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合体である請求項1記載の

釣り糸。

- 4) グリコール酸と乳酸との共重合体が、ポリマー分子構造中にグリコール酸単位を80モル%以上含有する共重合体である請求項3記載の釣り糸。
- 5) 引張破断強度が、100kg/mm<sup>2</sup>以上、破断伸びが20%以下である請求項1ないし4記載の釣り糸。
- 6) ポリマー分子構造中に、少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位を持つ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルを素材とする釣り針。
- 7) 加水分解性ポリエステルが、ポリ乳酸、ポリグリコール酸またはグリコール酸-乳酸共重合体である請求項6記載の釣り針。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加水分解性を有する釣り糸および釣り針に関する。より詳細には、海、河川、湖沼等に放棄されても加水分解して自然に消滅する釣り

糸および釣り針に関する。

〔従来の技術〕

従来、釣り糸としては、古くは天蓋糸、絹糸、麻等の天然繊維が使用され、今日では、ナイロン6等のポリアミド系、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系の合成繊維が使用されている。また、釣り針としては主に鋼鉄等の金属製のものが用いられている。

このような釣り糸や釣り針には、高強度、高耐久性が要求され、主として、これらの性能を有するものの開発が行われてきた（例えば、特開昭63-227812号公報に開示されるポリアミドフィラメント、特開昭63-317032号公報に開示される芳香族ポリエステルフィラメント等）。したがって、これらの釣り糸および釣り針は、いずれも、水中でも永久的または長期にわたりその高い強度を維持するもので、全く乃至はほとんど分解しない非加水分解性重合体や金属等の素材が使用されてきた。

しかしながら、近年、海、河川、湖沼等に投棄

もグリコール酸単位および／または乳酸単位をもつ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルを素材とする釣り糸および釣り針は、所定期間内は使用に堪え得る十分な引っ張り強度や曲げ強度を保持し、水中に放置または投棄されると、その後に加水分解を受けて次第に強度を低下し、最終的には分解消滅、あるいはバラバラに散逸することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明はポリマー分子構造中に少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位を持つ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルの繊維、または該加水分解性ポリエステル繊維の燃りおよび／または編み組よりなる繊維からなり、かつ、それらの繊維の表面が該加水分解性ポリエステルより加水分解性が低い分解性重合体でコーティングされていることを特徴とする釣り糸、および分子構造中に少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位を持つ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルを素材としてなる釣り針に関するものである。

または放棄された釣り具の自然環境の阻害や鳥類や水生動物への損傷等の自然界への悪影響が問題視されてきた。例えば、岩や杭にひっかかった等の何らかの理由により海中や河川、湖沼等に放置または投棄された釣り糸およびそれに付いた釣り針が、船舶のスクリューに巻きついて航行に支障をきたしたり、鳥類や水生動物等に絡みついて生態系に少なからず影響を与えたりしていることが知られるようになり、釣り人口の増加に伴って社会的に大きな問題となりつつある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、かかる問題を解決し、使用時には十分な引張強度を保持し、水中に放置または投棄されたままでは、加水分解して次第に強度を低下し、最終的には分解消滅、あるいはバラバラに散逸する性質を有する釣り糸および釣り針を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題の解決のため種々検討を重ねた結果、ポリマーの分子構造が、少なくとも

本発明における加水分解性ポリエステルは、分子構造中に少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位をもつ繰り返し構造単位を有するものである。

例えば、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、グリコール酸と乳酸との共重合体、およびグリコール酸および／または乳酸とヒドロキシカブロン酸との共重合体から成る群から選ばれる少なくとも一種の重合体が挙げられる。これらの内で釣り糸の素材として好ましく用いられるのは、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸との共重合体、グリコール酸とヒドロキシカブロン酸との共重合体および乳酸とヒドロキシカブロン酸との共重合体である。グリコール酸と乳酸との共重合体の内で最も好ましく用いられるのは、ポリマー分子構造中にグリコール酸単位を80モル%以上含有する共重合体である。

また、釣り針用素材として好ましく用いられるのは、ポリ乳酸、ポリグリコール酸またはグリコール酸-乳酸との共重合体であり、最も好ましい

のはポリ乳酸である。

これらの重合体は繊維状、針状等への成形が容易であり、特に高分子量である場合、引張強度や曲げ強度が高いため、釣り糸や釣り針には好適に用いることができる。

そして、これらの重合体は分子構造中のグリコール酸単位または乳酸単位部分において加水分解を受けやすいため、海中または河川中の環境下で加水分解を受け次第に強度を失い、最終的には分解消滅する。また、分解生成物であるグリコール酸や乳酸等は無毒であり、種々の生物の代謝経路に入ると極めて安全に炭酸ガスと水とに分解されることが知られている。したがって、これらの重合体を釣り糸や釣り針に適用した場合、環境に何ら悪影響を与えることがない。

本発明における釣り糸は、素材であるポリグリコール酸またはグリコール酸-乳酸共重合体等の加水分解性ポリエステル繊維の表面が該ポリエステルより加水分解性が低い分解性重合体コーティングされていることに特徴を有する。

酸、ポリラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートおよび／またはそれらの重合体で当該ポリマーよりなる繊維の表面をコーティングする。この処理により釣り糸本体の素材より加水分解速度を遅くすることが可能となり、強度が高く、且つ、加水分解速度が遅い釣り糸を得ることができる。

本発明の釣り糸や釣り針に適用される素材である加水分解性ポリエステルは、その繊維または成形物にして、それぞれの用途に応じる強度を有することが必要である。

釣り糸とした場合には、その引張強度が100Kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、また釣り糸の破断伸び(伸度)は20%以下のものが好ましい。上記の重合体は、いずれも分子量を高めることにより、また共重合体ではモノマーの使用割合を選択することにより、前記強度および伸度を有するものを得ることができる。

釣り糸の破断伸び(伸度)が、20%以下であると、魚が掛かったことを示す魚信が敏感に伝わり

ポリマー分子構造中に、少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位を持つ繰り返し構造単位を有する加水分解性ポリエステルの内で分子量を高くし、引張り強度等の機械的性質の優れた重合体が得やすい重合体は、前記加水分解性ポリエステルがポリグリコール酸、グリコール酸-乳酸共重合体またはグリコール酸および／またはヒドロキシカプロン酸との共重合体であり、特に高強度を有する繊維が得られるのは、ポリマー分子構造中にグリコール酸単位を80モル%以上含有するグリコール酸-乳酸共重合体、またはポリグリコール酸である。

しかし、これらの重合体はポリ乳酸、グリコール酸単位の含有量が80モル%未満のグリコール酸-乳酸共重合体等に比べ、加水分解速度が遅いため、釣り糸用素材として用いた場合、機械的強度の低下が急激で、釣り糸の寿命が短い欠点を有する。

この欠点をなくすため、これらの重合体より加水分解速度が遅い分解性重合体、例えば、ポリ乳

酸、また釣り上げ時の操作性が良い等の点で好ましい。

前記の特性を満足できる加水分解性ポリエステルの得るには、特に好ましくは次のとおりである。

ポリグリコール酸の場合；その溶液粘度 $\eta$ (フェノール/トリクロロフェノール=10/7混合溶媒中、30℃)が0.8以上1.5以下のものが好ましく用いられる。機械的強度の点では溶液粘度 $\eta$ の上限に特に制限はないが、加工性の点で1.5以下が好ましい。

グリコール酸-乳酸共重合体の場合；重合体中の乳酸単位は20モル%以下であるかまたは80モル%以上であることが好ましい。乳酸単位が20モル%を超え、80モル%未満であると釣り糸や釣り針に要求される強度を得ることが困難である。

また、この共重合体の場合、重合体中の乳酸単位はL-体であってもD-体であっても良く、どちらか一方のみから構成されている必要は必ずしもなく、L-体単位とD-体単位とが任意の割合で混在していても良い。また、溶液粘度 $\eta$ (フェ

ノール／トリクロロフェノール＝10／7 混合溶媒中、30℃) については、0.8以上2.0 以下のものが好ましい。加工性の点で2.0 以下のものが好ましい。

ポリ乳酸の場合；合成の容易さと成形物の強度の点からは体単位のみからなるポリ-L-乳酸が好ましい。その分子量は10万以上150 万以下、あるいは、溶液粘度（クロロホルム溶媒、25℃）が2.5 以上18以下のものが好ましい。

また、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とのブレンド物からなる加水分解性ポリエステルを使用することもできる。このブレンド物を使用するのは機械的強度に優れている。

これらのポリグリコール酸、ポリ乳酸またはグリコール酸-乳酸共重合体は、グリコール酸および／または乳酸の脱水重縮合によっても合成できるが、高分子量の重合体は、好ましくはグリコール酸や乳酸の無水環状二量体であるグリコリドやラクチドの開環重合によって合成される。グリコリドやラクチドの開環重合は公知の方法に従うこ

酸単位および／または乳酸単位の割合は20重量パーセント以上が好ましい。

また、成形物の強度または加工性の点で溶液粘度（フェノール／トリクロロフェノール混合溶媒、30℃）は、0.8 以上3.0 以下のものが好ましい。

本発明の釣り糸は、上記の加水分解性ポリエステルを素材として繊維とし、更に該繊維の表面を該ポリエステルより加水分解性が低い分解性重合体でコーティングすることにより作られる。

通常、加水分解性ポリエステルを紡糸して得られる繊維を、単独で構成させても、また、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等の非加水分解性重合体を紡糸して得られる繊維を混合して構成されてもよい。また、加水分解性ポリエステルは1 種または2 種以上を混合して紡糸しても、また単独で紡糸したものを2 種以上使用してもよい。

更に、非加水分解性重合体の繊維と混合する場合、混合物中に占める加水分解性ポリエステルの割合は50重量％以上であることが好ましい。50重量％未満では加水分解性が低下するため好ましく

とができ、例えば、特公昭43-5192号公報、特公昭49-36597 号公報等に開示される製造方法が適用できる。

グリコール酸および／または乳酸とヒドロキシカブロン酸との共重合体は、例えば特開昭59-82865 号公報等に開示されているように、グリコリドとε-カプロラクトンとの混合物をオクタン酸第一スズを触媒として、195℃で重合することにより得られる。

この他、本発明にかかわる分子構造中に繰り返し単位として少なくともグリコール酸単位および／または乳酸単位をもつ加水分解性ポリエステルは、例えば、グリコリドやラクチドにβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、オクタノラクトン等の他のラクトンを共重合させたり、両末端に水酸基をもつポリエチレングリコール等の高分子開始剤の存在下でグリコリドまたはラクチドを重合または共重合させ合成することができる。

いずれの場合も、成形物の強度または加水分解性の点でこれらの共重合体中に占めるグリコール

ない。しかし、使用割合はとくに限定されるものではなく用途に応じて決定できる。

本発明の釣り糸を作成するに際して、加水分解性ポリエステルは、これらの重合体を粉末のまま紡糸用試料としてもよいし、一度押出機によりベレット状に造粒して用いることもできる。熔融紡糸装置には特別のものは必要とせず、加熱制御機構を備えたシリンダー、スクリュウ等の熔融部、紡糸口金を含む紡糸頭部等を備えていれば機種に制限なく用いることができる。

紡糸に適した温度は、重合体の種類、分子量等によるが、一般的には150～400℃の温度範囲である。150℃未満では熔融粘度が高く性状のよい糸が得られない。400℃以上では分解が起こることがあり好ましくない。

紡糸に用いる口金としては、一般に用いられているものが使用できる。例えば、孔径0.3mm 以下のものが好ましい。

本発明の釣り糸は、得られた繊維をそのまま未延伸で使用しても、また延伸、熱処理またはこれ

らを組み合わせた処理を施した後使用して作成しても良い。このようにして得られた繊維は、高強度、高弾性率、低伸度、低吸水性である。

本発明の釣り糸の形態は、モノフィラメント状であっても、マルチフィラメントの撚りおよび／または編組み状であってもよい。

更に、上記加水分解性ポリエステル繊維と共に、非加水分解性繊維をあわせて撚りや編組みを行うことができる。

使用する非加水分解性繊維は、従来通常の釣り糸用として用いられてきた、海水や淡水中では加水分解が全く起こらないか、または、極めて加水分解が遅い材料からなる繊維であり、例えば、絹糸等の天然繊維、ポリエチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル繊維、ナイロン 6 等のポリアミド繊維等が挙げられる。

この釣り糸は、混在する非加水分解性繊維により釣り糸全体の強度を補強されており、水中に放置または投棄された後は加水分解性ポリエステルが次第に分解消滅するため、釣り糸全体の構造が

の加水分解速度を遅くする効果が小さいので好ましくない。また、20重量部を越えると、コーティング材が剝離すること、または、釣り糸の強度が低下することもあり好ましくない。

コーティングする方法としては、従来公知の方法が適用できる。例えば、該ポリマーをクロロホルム、ジオキサン、トルエンまたはキシレン等の有機溶媒に溶解し、1～10重量%の溶液として、繊維の表面に吹きつけもよいし、また、該溶液中に該繊維を入れる等した後、室温～100℃程度の温度で乾燥すればよい、また該重合体を融点以上の温度に加熱し、熔融状としてコーティングしてもよい。

本発明における最も好ましい実施態様の一つとしては、ポリグリコール酸繊維、または20モル%以下のL-乳酸単位(80モル%以上のグリコール酸単位)をもつグリコール酸-乳酸共重合体繊維に、ポリ乳酸をコーティングしたそれらのマルチフィラメントの編組みからなる釣り糸が挙げられる。

くずれ、細い非加水分解性繊維がバラバラに散逸する。バラバラになった非加水分解性繊維の一本一本は細いため、強度は低く、問題を起こさない。

本発明における釣り糸は、上記のようにして得た繊維の表面を繊維素材の加水分解性ポリエステルより加水分解性が低い分解性重合体でコーティングされる。

コーティング材として用いられる重合体は、例えば、ポリ乳酸、ポラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートおよび／またはそれらの共重合体である。

これらのコーティングに使用される重合体の分子量は特に制限されないが、繊維素材と同種の重合体をコーティングする場合は、繊維素材より分子量の高い重合体を使用する。すなわち、繊維素材より分解性が遅い重合体であればよい。

コーティング量は素材性能 100重量部に対し、0.1～20重量部である。0.1重量部未満ではコーティングによる分解速度の調節、すなわち、釣り糸

この釣り糸は、ポリグリコール酸または20モル%以下のL-乳酸単位をもつグリコール酸-乳酸共重合体に由来する好ましい加水分解性と高い強度をもち、これらの繊維にコーティングされたポリ乳酸に由来する比較的遅い加水分解が、釣り糸の高強度化と使用可能時間の延長を実現し、水中に放置または投棄後は速やかに分解消滅することが期待できるものである。

次に、本発明の釣り針は、上記の加水分解性ポリエステルの射出成形、圧縮成形等により得られる。釣り針への成形は、重合体を粉末のまま紡糸用試料としてもよいし、一度押出機によりペレット状に造粒して用いることもできる。成形機には特別の機種は必要とせず一般に用いられるもので差支えない。成形温度は、重合体の種類、分子量等によるが、一般的には150～400℃の温度範囲である。150℃未満では熔融粘度が高く性状のよい釣り針が得られない。400℃以上では分解が起こることがあり好ましくない。

釣り針は、その用途の性格上、水に沈むことと

高い強度とが要求される。

本発明に係る加水分解性ポリエステル、例えば、ポリグリコール酸やポリ乳酸は、いずれも比重が 1.2～1.6 程度で十分に水に沈み、かつ高分子量のものは高い曲げ強度を有するため、釣り針には極めて好適であると言える。

また、特に釣り針の比重を高めることを目的として、加水分解性ポリエステルに、より比重の大きい例えば硫酸バリウム等のフィラーを混ぜることもできる。

本発明に係る釣り糸および釣り針の表面に金属のコーティングまたは蒸着を行うこともできる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の釣り糸および釣り針は、使用時には適度の引張強度または曲げ強度をもち、海中や河川中に放置または投棄後には次第に加水分解されて強度を低下させ、最終的には消滅もしくは散逸してしまう。そのため、海、河川や湖沼中に放置または投棄されても、船舶や鳥類および水生動物に何ら悪影響を与えることがなく、環境保護に貢献

するところが大である。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を示してさらに具体的に説明する。

なお、実施例中の物性値その他は以下の方法により測定した。

#### 溶液粘度

重合生成物がクロロホルムに溶解する場合は、0.5g/dl の溶液を調製し、ウペローデ粘度計を用いて  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$  で測定した。

重合生成物がクロロホルムに溶解しない場合には、フェソール（10重量部）とトリクロロフェノール（7重量部）の混合溶液に溶解し（濃度 0.5g/dl）、ウペローデ粘度計を用いて  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$  で測定した。

次式により溶液粘度  $\eta$  を算出した。

$$\eta = \log_e (T_1/T_0) / C$$

$T_0$  = ブランク測定時間

$T_1$  = 測定時間

$C$  = 溶液濃度 (0.5)

#### 共重合体組成

共重合体はヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に溶解後、重水素化クロロホルム、およびテトラメチルシランを添加して、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定した。グリコール酸単位のメチレン水素と、乳酸単位のメチル水素またはヒドロキシカプロン酸単位のメチレン水素とのピーク強度比により両者のモル比を算出した。

#### 残存モノマー量

重合体を HFIP に溶解し、FID ガスクロマトグラフィー（カラム：シリコン OV-210； $2\text{m} \times 3\text{mm}$  φ、カラム温度： $140^\circ\text{C}$ ）により測定した。

#### 引張強度試験

通常の引張試験機を用いて、試料長 10cm、太さ 2.5 デニルのフィラメントをクロスヘッドスピード 100mm/分 で破断強度および伸びを測定した。

#### 加水分解性ポリエステルの製造例

##### 製造例 1（ポリグリコール酸の合成）

グリコリド 2 kg を肉厚のステンレス容器に挿入し、オクタン酸第一スズ 0.06 g のトルエン溶液 10

ml と、ラウリルアルコール 5.4 g とを容器中へ添加し、真空で 2 時間脱気した後、窒素ガスで置換した。

この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら  $230 \sim 235^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱した。その後温度をそのまま保ちながら、排気管およびガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し、反応容器内を最終的に 3 mmHg まで減圧にした。脱気開始から 1 時間後、モノマーや低分子量揮発物の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部から重合体を紐状に抜出してペレット化した。

得られたポリグリコール酸は、着色がほとんどなく、 $\eta$  は 1.00 であった。また残存モノマー量は 0.8% であった。

##### 製造例 2（グリコール酸-乳酸共重合体の合成）

グリコリド 2580 g (22.2 モル) および L-ラクチド 420 g (2.9 モル) を、肉厚のステンレス容器に挿入し、オクタン酸第一スズ 0.18 g のトルエン溶液 10 ml と、ラウリルアルコール 9.0 g とを容器中へ添加し、真空で 2 時間脱気した後、窒素ガスで



置換した。

この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ 220℃で 2 時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管およびガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を 3 mmHg まで減圧にした。脱気開始から 1 時間後、モノマーや低分子量揮発物の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーを紐状に抜出してペレット化した。

得られた重合体は、透明でほとんど着色がなく、 $\eta$  は 0.99 であった。また、共重合体中のグリコール酸単位と乳酸単位のモル比は 89/11 であり、残存グリコリド量および残存ラクチド量はそれぞれ 0.6 % および 0.3 % であった。

#### 製造例 3 (ポリ乳酸の合成)

L-ラクチド 216 g (1.5 モル) およびオクタン酸第一スズ 0.01 重量%を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ装入し、真空で 2 時間脱気した後窒素ガスで置換した。

この混合物を窒素雰囲気下でオイルバスを用い

て 120℃で 5 日間加熱した。反応終了後固化した反応生成物をクロロホルムに溶解し、そこへ大量のメタノールを投入した。沈殿した白色固体を回収して乾燥した。

得られた重合体の  $\eta$  は 5.5 であり、粘度式から算出した分子量は約 30 万であった。

$$\text{粘度式: } Mv = [(\eta / 5.45) \times 10000]^{1/0.71}$$

製造例 4 (グリコール酸-ヒドロキシカプロン酸共重合体の合成)

グリコリド 3248 g (28 モル) および  $\epsilon$ -カプロラクトン 456 g (4 モル) を、肉厚のステンレス容器に挿入し、オクタン酸第一スズ 0.18 g のトルエン溶液 10 ml と、ラウリルアルコール 18 g とを容器中へ添加し、真空で 2 時間脱気した後、窒素ガスで置換した。参考例 2 と同様に重合を行い、共重合体を得た。

得られた重合体は、透明でほとんど着色がなく、 $\eta$  は 1.28 であった。また、共重合体中のグリコール酸単位とヒドロキシカプロン酸単位のモル比は 90/10 であり、残存グリコリド量および残存  $\epsilon$

-カプロラクトン量はそれぞれ 0.5% および 0.9 % であった。

#### 実施例 1

製造例 1 で得られたポリグリコール酸を、通常の溶融押出機を用い、押出圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>、温度 245℃で溶融紡糸した。その後 120℃で 4 倍延伸した結果、引張強度 125 kg/mm<sup>2</sup>、破断伸び 10% の、釣り糸として良好な 2.5 デニールのモノフィラメントを得た。

得られたモノフィラメントを、20℃の海水中に浸漬してその引張強度変化を調べた。第 1 図にその結果を示した。

更に、得られた 2.5 デニールのポリグリコール酸のモノフィラメントにシリコン系の油剤を付けた後、1 cm 当たり 1 回の燃りになるように 6 本を燃り上げ、マルチフィラメントとした。その表面に赤い顔料 (魚の好む色) を含む製造例 3 で得られたポリ乳酸のクロロホルム溶液を塗布、乾燥し軽度固めて釣り糸とした。釣り糸の特性は引張強度 115 kg/mm<sup>2</sup>、破断伸び 9 % であった。取

扱いが良好で、水中での沈み速度も早いものであった。なお、ポリ乳酸の塗布量は繊維に対して 5 重量% であった。

この釣り糸の、20℃の海水中および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、約 4 週間までは第 1 図に示すポリフィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示した。

#### 比較例 1

実施例 1 で得られたマルチフィラメントの表面にポリ乳酸を含まないクロロホルム溶液を塗布した以外、実施例 1 と同様の方法で釣り糸とした。

得られた釣り糸の引っ張り強度および破断伸びは実施例 1 とほぼ同様であったが、20℃の海水および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、第 1 図に示すポリグリコール酸フィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示し、加水分解速度が速い釣り糸であった。

#### 実施例 2

製造例 2 で得られたグリコール酸-乳酸共重合体を、押出温度を 235℃とした以外は実施例 1 と

同様に紡糸・延伸し、2.5 デニールのグリコール酸-乳酸共重合体モノフィラメントを得た。該モノフィラメントは引張強度  $120\text{kg/mm}^2$ 、破断伸び13%の、釣り糸として良好なフィラメントであった。

得られたモノフィラメントを、20℃の海水中に浸漬してその引張強度変化を調べた。第1図にその結果を示した。

更に、得られたモノフィラメントを用いて実施例1と同様にしてグリコール酸-乳酸共重合体のマルチフィラメントとし、ポリ乳酸でコーティングされた釣り糸を得た。釣り糸の特性は引張強度  $110\text{kg/mm}^2$ 、破断伸び11%であった。取扱いが良好で、水中での沈み速度も早いものであった。

この釣り糸の、20℃の海水中および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、約4週間までは第1図に示すポリ乳酸フィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示した。

#### 比較例 2

実施例 2 で得られたマルチフィラメントの表面

製造例 4 で得られたグリコール酸-ヒドロキシカブロン酸共重合体を、実施例 1 と同様に紡糸・延伸した結果、引張強度  $105\text{kg/mm}^2$ 、破断伸び18%の、釣り糸として良好な2.5 デニールのモノフィラメントを得た。

得られたフィラメントを、20℃の海水中に浸漬してその引張強度変化を調べた。第1図にその結果を示した。

更に、得られたモノフィラメントを用いて実施例1と同様にしてグリコール酸-ヒドロキシカブロン酸共重合体のマルチフィラメントとし、ポリ乳酸でコーティングされた釣り糸を得た。釣り糸の特性は引張強度  $103\text{kg/mm}^2$ 、破断伸び4%であった。取扱いが良好で、水中での沈み速度も早いものであった。この釣り糸の、20℃の海水中および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、約4週間までは第1図に示すポリ乳酸フィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示した。

#### 比較例 3

実施例 4 で得られたマルチフィラメントの表面

にポリ乳酸を含まないクロロホルム溶液を塗布した以外、実施例 2 と同様の方法で釣り糸とした。

得られた釣り糸の引っ張り強度および破断伸びは実施例 2 とほぼ同様であったが、20℃の海水および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、第1図に示すグリコール酸-乳酸共重合体フィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示し、加水分解速度が速い釣り糸であった。

#### 実施例 3

製造例 3 で得られたポリ乳酸を、トルエンを溶媒に用いて 110℃に加温することにより、6%の溶液を調製し、紡糸機を用いて紡糸した。紡糸後乾燥して溶媒を除去し、180℃にて5倍に延伸した結果、引張強度  $105\text{kg/mm}^2$ 、破断伸び10%の2.5 デニールのポリ乳酸のモノフィラメントを得た。

得られたフィラメントを、20℃の海水中に浸漬してその引張強度変化を調べた。第1図にその結果を示した。

#### 実施例 4

にポリ乳酸を含まないクロロホルム溶液を塗布した以外、実施例 4 と同様の方法で釣り糸とした。

得られた釣り糸の引っ張り強度および破断伸びは実施例 4 とほぼ同様であったが、20℃の海水および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、第1図に示すグリコール酸-ヒドロキシカブロン酸共重合体フィラメントの強度変化とほぼ同様の結果を示し、加水分解速度が速い釣り糸であった。

#### 比較例 4

2.5 デニールの非加水分解性ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）のモノフィラメントを、20℃の海水中に浸漬してその引張強度変化を調べた。8週間経過後も略初期の引張強度を有していた。第1図にその結果を示した。

#### 実施例 5

実施例 1 で得られたポリグリコール酸のマルチフィラメント（単糸デニール2.5、3本）と、ポリエチレンテレフタレートのマルチフィラメント（単糸デニール2.5、3本）の合計6本を1束とし、その8束を編組機により編組した。その表面

に赤い顔料を含む製造例 3 で得られたポリ乳酸のクロロホルム溶液を塗ってから乾燥させることにより軽度固めて釣り糸とした。なお、ポリ乳酸のコーティング量は繊維に対して 5 重量%であった。

この釣り糸の、20℃の海水中および淡水中に浸漬した結果、約 4 ヶ月後にはポリグリコール酸フィラメントが分解消滅し、残ったポリエチレンテレフタレートフィラメントはバラバラに散逸した。

#### 実施例 6

製造例 3 で得られた粉末状ポリ乳酸 45g を、70 mm×150mm×3 mmにくり抜いた金枠内に詰め、200 Kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧で 200℃ 5 分間加熱プレスした。得られたポリ乳酸試験片の曲げ強度は 17Kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率は 1000kg・mm<sup>2</sup> であり、釣り針として好適な材料であった。このポリ乳酸は釣り針の形状への成型加工も容易であった。

この釣り針の、20℃の海水中および淡水中における加水分解挙動を調べた結果、第 1 図に示され

たポリ乳酸フィラメントの強度変化とはほぼ同様の結果を示した。

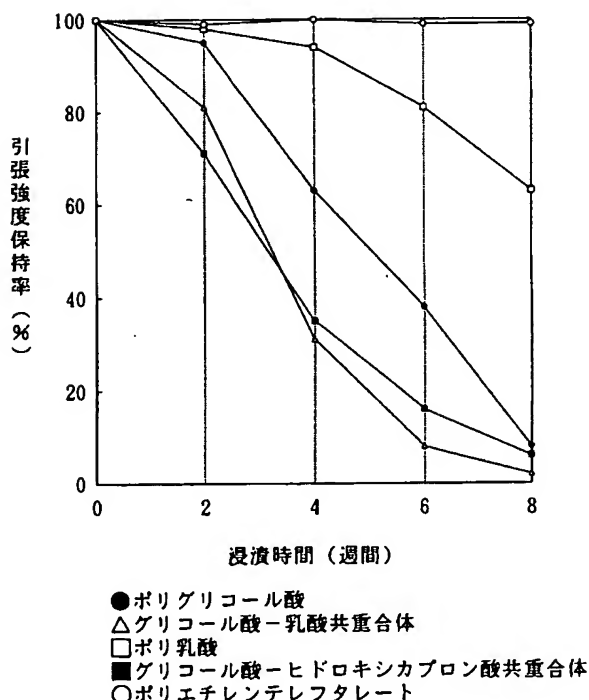
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1～4 および比較例 1 のフィラメントを 20℃の海水中に浸漬し、その引張強度の変化を調べた結果を示すグラフである。

特許出願人(312) 三井東圧化学株式会社

代理人(7524) 最上正太郎

第 1 図



#### 手続補正書

平成 2 年 12 月 17 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示  
平成 2 年特許願第 2 9 3 6 4 0 号
2. 発明の名称  
釣り糸および釣り針
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
名 称 (312)三井東圧化学株式会社  
代表者 沢 村 治 夫
4. 代 理 人 干 107 法 3583-0306  
住 所 東京都港区赤坂一丁目 8 番 1 号  
永谷シティブラザ 201 号  
氏 名 (7524) 最上正太郎
5. 補正命令の日付 平成 3 年 7 月 23 日 (発送)
6. 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説明の欄
7. 補正の内容 別紙の通り



(1) 明細書、第 5 頁、9 行目に「ポリマー分子構造中」とあるのを「ポリマー分子構造中」と訂正する。

(2) 同じく、第 26 頁、6 行目に「ポリフィラメント」とあるのを「ポリ乳酸フィラメント」と訂正する。

(3) 同じく、第 28 頁、9 行目に「実施例 3」とあるのを「比較例 3」と訂正する。

(4) 同じく、第 28 頁、20 行目に「実施例 4」とあるのを「実施例 3」と訂正する。

(5) 同じく、第 29 頁、19 行目に「比較例 3」とあるのを「比較例 4」と訂正する。

(6) 同じく、第 29 頁、20 行目に「実施例 4」とあるのを「実施例 3」と訂正する。

(7) 同じく、第 30 頁、2 行目に「実施例 4」とあるのを「実施例 3」と訂正する。

(8) 同じく、第 30 頁、4 行目に「実施例 4」とあるのを「実施例 3」と訂正する。

(9) 同じく、第 30 頁、9 行目に「比較例 4」とあるのを「比較例 5」と訂正する。

(10) 同じく、第 30 頁、15 行目に「実施例 5」とあるのを「実施例 4」と訂正する。

(11) 同じく、第 31 頁、11 行目に「実施例 6」とあるのを「実施例 5」と訂正する。

(12) 同じく、第 32 頁、4 行目に「実施例 1～4 および比較例 1」とあるのを「実施例 1～3、比較例 3 および 5」と訂正する。

以上